Ueber einige

Halogenderivate des Chinolins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Thomas B. Evans

aus Cincinnati.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1886.

Ueber einige

Halogenderivate des Chinolins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Thomas B. Evans

aus Cincinnati.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1886.

Nachstehende Untersuchung wurde im hiesigen Universitätslaboratorium auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. O. Fischer unternommen und ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hochverehrten Lehrer für die bei meiner Arbeit in so liebenswürdiger Weise ertheilte Unterstützung an dieser Stelle meinen wärmsten und aufrichtigsten Dank auszudrücken.

Viele Körper der Chinolinreihe besitzen bekanntlich eine physiologisch interessante Einwirkung auf den Organismus, indem sie ähnlich den Chinaalkaloiden die Temperatur bei fieberhaften Erkrankungen erniedrigen. Chinolin selbst wirkt in dieser Weise und noch stärker ist die Wirkung, wenn das Chinolin reduzirt ist — Beispiele sind Thallin, Oxychinolintetrahydrür und Metaoxychinolintetrahydrür.

Noch besser verwendbar für die praktische Anwendung werden manche dieser Körper, wenn man die secundäre Stickstoffgruppe durch Ersetzen des Wasserstoffs stabiler macht; wie dies beim Kairolin und Kairin der Fall ist.

Während man aber bisher nur die Abkömmlinge des Chinolins und Oxychinolins untersucht hat, schien es mir der Untersuchung werth, noch andere Abkömmlinge des Chinolins darzustellen und auf ihre physiologische Wirkung prüfen zu lassen. Von besonderem Interesse muss in dieser Hinsicht die Einführung von Chlor, Brom und Jod in das Kairolin- oder Kairin-Molekül sein. Weiss man doch, dass gerade die Halogenverbindungen, sei es der anorganischen, sei es der organischen Reihe, höchst eigenthümliche Einwirkung auf den Organismus ausüben. So üben dann bekanntlich Chloroform, Chloralhydrat, Bromkali und Jodoform schlafwirkend oder in anderer Weise auf das Nervensystem.

Um zu sehen, ob die spezifische Einwirkung des Chlors oder Broms sich mit der antipyretischen Wirkung des Kairolins bindet, wurden Brom- und Chlorderivate dieses Körpers dargestellt.

Es sind schon verschiedene Halogenderivate des Chinolins bekannt. Liubawin [1]) stellte ein Tribromchinolin durch die directe Vereinigung von Brom und Chinolin dar; durch weiteres Studium dieser Reaction fand La Coste [2]), dass nicht nur ein Tribrom, sondern auch ein Mono- und Diderivat gebildet werden.

Durch Eintragen von Brom, in Schwefelkohlenstoff gelöst, in eine Schwefelkohlenstoff-Lösung von Chinolin bekamen Claus und Istell [3]) ein Tetrabromchinolin.

Nach O. Fischer und Bedall [4]) wird ein Dibromoxychinolin durch Versetzen einer wässerigen Oxychinolinlösung mit Bromwasser gewonnen.

La Coste [5]) stellte ein Parabrom- und Dibromchinolin sowohl wie die entsprechenden Chlorderivate und später ein Metachlorchinolin [6]) dar, indem er, analog der Chinolinsynthese von Skraup [7]), die Halogenderivate des Anilins mit Nitrobenzol, Glycerin und Schwefelsäure erhitzte.

Beim Erhitzen von Carbostyril mit Phosphorpentachlorid und Phosphoroxychlorid bekamen Friedländer und Ostermaier [8]) ein Monochlorchinolin, jedenfalls die

---

1) Ann. d. Phys. u. Pharm. 155. 318.
2) B. B. 14. 915.
3) ibid. 15. 820.
4) B. B. 14. 1367.
5) ibid. 15. 558.
6) ibid. 17. 926.
7) Monatshefte 1. 317.
8) B. B. 15. 333.

α-Verbindung. Kretschy [1]) stellte ein Chlorchinolin durch die Einwirkung von denselben Reagentien auf Kynurin, ein Oxychinolin, dar.

Von den Tetrahydrüren der Halogenchinoline, analog den Tetrahydrüren von Chinolin Wyschnegradsky [2]) und Königs [3]) und von Oxychinolin O. Fischer und Bedall [4]), war bis jetzt nur ein Beispiel bekannt, das Dibromchinolintetrahydrür von Claus und Istell [5]), welches durch Reduction des Tetrabromchinolins gewonnen wurde.

Analog dem Methyl- oder Aethylchinolintetrahydrür von Wyschnegradsky [6]) und Methyl- und Aethyltetrahydroxychinolin von O. Fischer und Bedall [7]), waren bis jetzt keine Halogenverbindungen bekannt.

Da die Darstellung von Brom- und Chlorchinolin nach La Coste eine ermüdende, zeitraubende Arbeit ist, wurde es probirt, ob dieselben nicht durch Einwirkung von Pentabrom- und -chlorphosphor auf Orthooxychinolin gewonnen werden konnten. Statt aber eines Monoderivats, wurde hierbei nur ein wenig Tribrom-Chlorchinolin erhalten.

Nachfolgend gehe ich zu dem experimentellen Theile meiner Arbeit über.

---

1) Monatshefte 2. 77.
2) B. B. 12. 1481.
3) ibid. 14. 100.
4) ibid. 14. 1366.
5) ibid. 15. 820.
6) ibid. 13. 2400.
7) ibid. 14. 2571.

Darstellung des Ausgangsmaterials.

Bromnitrobenzol darzustellen, wurde, nach Zinke und Walker [1]), Brombenzol in rauchender Salpetersäure vom spezifischen Gewicht 1,5 bei Wasserbadtemperatur gelöst, die so erhaltene Flüssigkeit in viel Wasser gegossen und die ausgeschiedene Masse, um die Para- und Orthoverbindungen zu trennen, aus Alkohol umkrystallisirt, worin die letztere viel leichter löslich als die erstere ist.

Ortho- und Parabromanilin wurden nach Fittig und Mayer [2]) durch Reduction der entsprechenden Nitrokörper mit Zinn und konzentrirter Salzsäure dargestellt. Sobald Alles aufgelöst war, wurde die entstandene Flüssigkeit mit Natronlauge alkalisch gemacht und die Aniline mit Wasserdampf übergetrieben.

Hier ist zu bemerken, dass bei der Wasserdampfdestillation von Parabromanilin, ein starker, ammoniakalischer Geruch auftrat. Das Parabromanilin scheidet sich als fester krystallinischer Körper in der Vorlage aus und wurde, ohne es weiter zu reinigen, weiter bearbeitet.

Das Orthobromanilin lieferte beim Fractioniren, ebenso wie das p-Bromanilin von Fittig und Mayer, neben der reinen Base ein blauviolettes Zersetzungsprodukt, welches im Fractionnirkolben zurückblieb und beim weiteren Erhitzen sich, unter Bildung von Kohle und eine primäre Base, die in farblosen Nadeln sublimirt, weiter zu zersetzen scheint.

Die Base schmilzt bei 176° und ist in Wasser, Alkohol, Aether, Ligroin und Benzol sowohl wie in Säuren leicht löslich.

---

1) B. B. 5. 114.
2) ibid. 17. 1175.

Die salzsaure Lösung mit Platinchlorid versetzt gibt ein hübsches Platindoppelsalz, welches in gelben Nadeln krystallisirt.

Parabromchinolin wurde nach La Coste[1]) dargestellt, indem Parabromanilin mit den entsprechenden Mengen von konzentrirter Schwefelsäure, Glycerin und Nitrobenzol erhitzt wurde und das Reactionsproduct ebenso wie bei der Darstellung von Chinolin von Skraup[2]) weiter behandelt wurde.

Da das Orthobromchinolin bis jetzt nicht auf dieser Weise dargestellt war, wird es später beschrieben.

Chlornitrobenzol wurde nach Riche[3]), ganz analog der Darstellung von Bromnitrobenzol dargestellt und nachher aus Alkohol umkrystallisirt, um die Paraverbindung von Orthochlornitrobenzol zu befreien.

Parachloranilin wurde nach Beilstein und Kurbatow[4]) genau so wie das Bromanilin durch Reduction von Chlornitrobenzol gemacht.

Das Parachlorchinolin wurde nach den Angaben von La Coste[5]) dargestellt. Es siedet, wie La Coste angibt, bei 259° und erstarrt nach kurzer Zeit zu einer Masse von langen, weissen Prismen, welche bei 34° schmelzen.

Dibromoxychinolin wurde nach O. Fischer und Bedall[6]) durch Eintragen von Bromwasser in eine verdünnte Lösung von Oxychinolin in Wasser dargestellt, der gelblichweisse Niederschlag abfiltrirt und nach Behandeln mit schwefliger Säure aus Benzol umkrystallisirt.

---

1) B. B. 15. 558.
2) Monatsh. 1. 317.
3) Annalen 128. 358.
4) ibid. 176. 28.
5) B. B. 15. 559.
6) ibid. 14. 1367.

Orthobromchinolin.

5 gr. Orthobromanilin wurden mit 9 gr. konzentrirter Schwefelsäure, 11 gr. Glycerin und 3 gr. Nitrobenzol gemischt und wie bei der Darstellung von Chinolin von Skraup und von p-Bromchinolin von La Coste weiter behandelt. Nachdem das Nitrobenzol abdestillirt war und die zurückbleibende Flüssigkeit alkalisch gemacht wurde, konnte man das Orthobromchinolin deutlich riechen; sein Geruch ist dem des Chinolins und Parabromchinolins sehr ähnlich.

Der Kolbeninhalt wurde der Destillation mit Wasserdämpfen unterworfen, das Destillat mit Aether extrahirt und der ätherische Auszug nach dem Abdampfen des Aethers fractionnirt. Der Siedepunkt des Oels wurde bei 270° gefunden.

Das Orthobromchinolin ist ein dickflüssiges, hellgelbes Oel, welches in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich, dagegen in Wasser unlöslich ist.

Die Lösung des salzsauren Salzes in verdünnter Salzsäure gab mit Platinchlorid ein in hellgelben Nadeln krystallisirendes Platindoppelsalz.

Eine Platinbestimmung gab folgende Zahlen:

0.1923 gr. lufttrockene Substanz verlor 0.0076 gr. H_2O bei 110°.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_6BrN.HCl)_2PtCl_4 + 2H_2O$
3.95% H_2O	4,28%

0.1847 gr. bei 110° getrocknete Substanz gab 0.0434 gr. Pt

Gefunden	Berechnet auf $(C_9H_6BrN.HCl)_2\ PtCl_4$
Pt 23,49%	23.56%.

Das Platindoppelsalz schmolz bei 234—235°.

Nach dem Siedepunkt und Eigenschaften dieses Körpers ist es nicht zu bezweifeln, dass er mit dem α-Bromchinolin von La Coste [1]) identisch ist.

---

1) B. B. 14. 915.

Orthobromchinolintetrahydrür.

Das Orthobromchinolin wurde durch Reduction mit überschüssigem Zinn und Salzsäure, analog der Reduction von Chinolin von Wyschnegradsky und von Oxychinolin, Fischer und Bedall, zu den entsprechenden Tetrahydrüren in sein Tetrahydrür übergeführt. Die Reduction wurde auf dem Wasserbad gemacht; nach dem Erkalten der Flüssigkeit schied sich das Zinndoppelsalz in schönen, langen, farblosen Nadeln ab. Diese wurden abfiltrirt und das Filtrat weiter reduzirt, wobei noch etwas Zinndoppelsalz gewonnen wurde. Die Mutterlauge von der zweiten Portion wurde zur Trockne eingedampft und zu der wässrigen Lösung des Zinndoppelsalzes zugegeben. Das Zinn wurde auf dem Wasserbad mit Schwefelwasserstoff gefällt, bis eine Probe mit Schwefelwasserstoff behandelt keinen Niederschlag mehr gab. Das Schwefelzinn wurde abfiltrirt und das Filtrat zur Trockne eingedampft, um die Salzsäure möglichst zu entfernen. Das Gemenge von salzsaurem und Zinndoppelsalz wurde wieder in heissem Wasser gelöst und der Rest des Zinns mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Sobald alles Zinn ausgefällt war, wurde das Filtrat vom Schwefelzinn bis zum Anfang des Auskrystallisirens des salzsauren Salzes eingedampft und dann unter einem evacuirten Exsiccator gestellt, wo das Salz in farblosen Prismen auskrystallisirte.

Die Base bildet ein gelbes, nicht unzersetzt flüchtiges Oel, welches in Alkohol, Aether, Benzol und Ligroin sowohl wie in Säuren leicht löslich ist, unlöslich dagegen in Wasser und Alkalien.

Die Analyse des salzsauren Salzes gab folgende Zahlen:

0.1425 gr. bei 110° getrocknete Substanz lieferte 0.2262 gr. CO_2

0.1425 gr. bei 110° getrocknete Substanz lieferte 0.0589 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}BrN.HCl$
C 43.29%	43.46%
H 4.59%	4.43%.

Das salzsaure Salz in verdünnter Salzsäure gelöst gibt mit Platinchlorid ein Platindoppelsalz, das in gelben Nadeln krystallisirt.

Eine saure Lösung von Orthobromchinolintetrahydrür bildet mit Natriumnitrit ein in gelben Prismen krystallisirendes Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Reaction zeigt und durch Reduction mit Eisessig und Zinkstaub in ein Hydrazinderivat übergeht; dieses Hydrazin reduzirt Platinchlorid in der Kälte und Fehlingsche Lösung in der Wärme.

Parabromchinolinlitrohydrür.

Das Parabromchinolin wurde wie die entsprechende Orthoverbindung mit einem grossen Ueberschuss von Zinn und Salzsäure auf dem Wasserbad reduzirt, nach einiger Zeit schied sich das Zinndoppelsalz in kleinen Krystallen aus. Diese wurden ebenso wie das Zinndoppelsalz von Orthobromchinolintetrahydrür abfiltrirt und das Filtrat weiter reduzirt. Das Zinn wurde genau so wie bei der Zerlegung des Zinndoppelsalzes der Orthoverbindung ausgefällt und das salzsaure Salz aus Wasser umkrystallisirt. Es bildet zolllange, seideglänzende, farblose Nadeln, welche in Alkohol ziemlich schwer, in Wasser leicht löslich sind. Das Salz wurde als krystallinisches Pulver, durch Zusatz von Aether zu der alkoholischen Lösung ausgefällt. Das salzsaure Salz schmilzt unter Zersetzung

bei 198°. Die freie Base zersetzt sich beim Erhitzen und bildet ein dickes Oel, welches mit Säuren eine tiefrothe Färbung gibt, und dessen salzsaures Salz Platinchlorid reduzirt. Das Product ist eine secundäre Base und gibt mit Natriumnitrit und Salzsäure ein Nitrosamin, welches die Liebermann'sche Reaction zeigt. Die Base ist in Aether, Alkohol und Ligroin sowohl wie in Säuren leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser; die ätherischen und alkoholischen Lösungen zeigen eine prachtvolle Fluorescenz, die der des Fluoresceins sehr ähnlich ist.

Eine Chlorbestimmung des salzsauren Salzes von Tetrahydrobromchinolin lieferte Folgendes:

0.171 gr. bei 100° getrocknete Substanz gab 0.0982 gr. AgCl

Gefunden	Berechnet auf $C_9H_{10}BrN.HCl$
Cl 14.21%	14.29%

Eine Verbrennung des salzsauren Salzes gab folgende Zahlen:

0.2083 gr. bei 100° getrocknete Substanz gab 0.3311 gr. CO_2

0.2083 gr. bei 100° getrocknete Substanz gab 0.0885 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}BrN.HCl$
H 4.71%	4.43%
C 43.35%	43.46%

Nitrosoparabromchinolintetrahydrür.

Etwas mehr als die berechnete Menge Natriumnitrit wurde zu der verdünnten Lösung des Parabromchinolintetrahydrürs in Schwefelsäure zugegeben, und das Nitrosamin, welches sich als Oel gleich abscheidet, mit Aether extrahirt und nach dem Abdampfen des Aethers, wobei

das Oel fest wird, aus Ligroin oder noch besser aus Petroleumäther umkrystallisirt.

Es krystallisirt in concentrisch gruppirten Prismen, die bei 85° schmelzen.

Mit Essigsäure und Zinkstaub reduzirt, lieferte diese Verbindung ein Hydrazin, welches ich nicht fest bekommen konnte, es löst sich leicht in Aether und Alkohol und reduzirt Platinchlorid in der Kälte und Fehling'sche Lösung in der Wärme.

Eine Stickstoffbestimmung des Nitrosokörpers gab folgende Zahlen:

0.2979 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab 31.26 cc. Stickstoff bei 744 mm. Druck und 21°.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_9BrN.NO$
N 11.64%	11.62%.

Aethylparabromchinolintetrahydrür.

Ein Molekül Parabromchinolintetrahydrür wurde mit einem Molekül Jodäthyl und etwas Alkohol acht Stunden auf 100—110° im geschlossenen Rohr erhitzt. Beim Herausnehmen des Rohres findet man mehr als die Hälfte des jodwasserstoffsauren Salzes der Aethylverbindung ungelöst. Die Krystalle wurden abfiltrirt und das Filtrat zur Entfernung des Alkohols eingedampft.

Der Rückstand wurde mit Wasser versetzt, wobei sich ziemlich viel Harz ausschied, während das jodwasserstoffsaure Salz in Lösung ging. Das Harz wurde auf einem nassen Filter abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron alkalisch gemacht, und das ausgeschiedene Oel mit Aether extrahirt.

Die Base bildet ein gelbes Oel, welches durch Lösen in Alkohol und Ausfällen mit Wasser fest wird; es wird

jedoch immer etwas Harz mitgerissen, so dass die Base auf dieser Weise nicht ganz rein zu bekommen war.

Am besten krystallisirt man das jodwasserstoffsaure Salz aus Alkohol um und zerlegt dieses mit kohlensaurem Alkali; die so gewonnene Base, obwohl nicht fest, scheint rein zu sein, ihre Lösungen in Alkohol und Aether zeigen eine schöne Fluorescenz, an die des Fluoresceins erinnernd. — Die so gewonnene Base nach dem Einleiten von trockener Salzsäure in die alkoholische Lösung, giebt auf Zusatz von viel Aether ein krystallinisches salzsaures Salz, welches in farblosen Nadeln krystallisirt und ausserordentlich leicht in Alkohol und Wasser löslich ist.

Durch Zusatz von einer alkoholischen Lösung von der Base zu Pikrinsäure, die ebenfalls in Alkohol gelöst war, bildet sich ein hübsches, in gelben Nadeln krystallisirendes, pikrinsaures Salz, welches in Alkohol leicht, in Wasser etwas schwerer löslich ist. Es zeigt sich sehr beständig und lässt sich aus beiden Lösungsmitteln umkrystallisiren. Der Schmelzpunkt wurde bei 200—201° gefunden. Das jodwasserstoffsaure Salz krystallisirt aus Alkohol in tiefrothen Prismen und Tafeln, die bei 160—162° schmelzen.

Das weinsaure Salz bildet kleine Prismen, die bei 105° schmelzen und fast immer etwas rosa gefärbt sind, nur beim andauernden Kochen der wässerigen Lösung mit Thierkohle sind sie weiss zu bekommen.

Eine Jodbestimmung des jodwasserstoffsauren Salzes gab folgende Zahlen:

0.3640 gr. bei 110° getrocknete Substanz gab 0.2345 gr. AgJ = 0.126 gr. J.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}BrN.HJ$
J = 34.80%	34.51%.

Eine Verbrennung des pikrinsauren Salzes liefert folgende Zahlen:

0.1493 gr. lufttrockene Substanz verlor 0.0033 gr. H_2O bei 120°.

Gefunden	Berechnet für $C_{17}H_{17}BrN_4O_7 + {}^1/_2H_2O$
H_2O 2.21%	1.88%.

0.1427 gr. bei 120° getrocknete Substanz gab 0.2265 gr. CO_2

0.1427 gr. bei 120° getrocknete Substanz gab 0.0476 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{14}BnN.C_6H_2(NO_2)_3OH$
C 43.29%	43.49%
H 3.71%	3.62%

Parachlorchinolinletrahydrür.

Parachlorchinolin wurde, ähnlich dem Parabromchinolin, durch Eintragen in einen grossen Ueberschuss von Zinn und Salzsäure, reducirt. Das Reductionsgemisch wurde auf freier Flamme zur Beschleunigung der Reduction erhitzt.

Beim Erkalten schied sich das Zinndoppelsalz in langen, weissen Prismen aus, diese wurden abfiltrirt und die Mutterlauge weiter reducirt.

Das Zinndoppelsalz wurde in heissem Wasser gelöst und das Zinn bei Wasserbadtemperatur mit Schwefelwasserstoff ausgefällt.

Wie zu erwarten war, erwies sich das Zinndoppelsalz ebenso schwer durch Schwefelwasserstoff zu zerlegen als das entsprechende Salz von Parabromtetrahydrochinolin. Nachdem alles Zinn ausgefällt war, wurde das Schwefelzinn affiltrirt, und das weit eingedampfte Filtrat mit Natronlauge neutralisirt, wobei die Base als Oel ausfällt, welches mit Aether extrahirt wurde. — Beim Ver-

dampfen des Aethers blieb das Parachlorchinolintetrahydrür als ziemlich dickflüssiges, dunkel gefärbtes Oel zurück; die Base ist in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin, ebenso wie in verdünnten Säuren leicht löslich, unlöslich dagegen in Wasser und Alkalien. Mit konzentrirten Säuren fallen die Salze wieder aus. Das salzsaure Salz ist in konzentrirter Salzsäure sehr schwer, in verdünnter dagegen viel leichter löslich, und krystallisirt aus dieser Lösung in schönen, feinen, weissen Nadeln, die zuerst etwas röthlich gefärbt sind, aber durch einmaliges Umkrystallisiren ganz farblos erhalten wurden.

Das Salz schmilzt bei 199° und scheint auch unzersetzt zu sublimiren.

Da die Base nicht unzersetzt siedet, wurde das salzsaure Salz verbrannt.

0.1926 gr. bei 110° getrocknete Substanz gab 0.3746 gr. CO_2

0.1926 gr. bei 100° getrocknete Substanz gab 0.1025 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{10}ClN.HCl$.
C 53.05%	52.94%
H 5.91%	5.39%.

Nitrosoparachlorchinolintetrahydrür.

Die verdünnte salzsaure Lösung des salzsauren Salzes von Parachlorletrahydrochinolin wurde mit etwas mehr als der berechneten Menge einer concentrirten Lösung von salpetrigsaurem Natrium in der Kälte versetzt, wobei das Nitrosamin sich gleich als eine braune Masse ausschied. Dieses wurde abfiltrirt und aus Petroleumäther umkrystallisirt, wobei es in hellgelben, dicken Prismen,

die bei 170—171° schmelzen, herauskamen; in Alkohol und Aether leicht löslich und geben die Liebermann'sche Reaction.

Bei der Reduction dieses Körpers bildet sich eine Hydrazinverbindung, welche alkalische Kupferlösung in der Wärme reducirt.

Aethylparachlorchinolintetrahydrür.

Ein Molekül Parachlorchinolintetrahydrür wurde mit einem Molekül Jodaethyl und etwas Alkohol im geschlossenen Rohr ungefähr acht Stunden auf 100—110° erhitzt.

Der Alkohol wurde abdestillirt und das zurückgebliebene Oel mit Wasser ausgeschüttelt, wobei das jodwasserstoffsaure Salz in Lösung ging und eine beträchtliche Menge eines rothen Harzes ungelöst blieb. Dieses Harz wurde auf einem nassen Filter abfiltrirt, das Filtrat mit kohlensaurem Natron neutralisirt, wobei die Base sich ausschied, welche mit Aether extrahirt wurde. Beim Verdampfen des Aethers blieb die unreine Base als dickes, dunkelbraunes Oel zurück, welches in Aether, Alkohol, Benzol und Ligroin leicht löslich ist, ebenso wie in Mineralsäuren.

Das salzsaure Salz wurde durch Einleiten von trockener Salzsäure in eine Lösung der Base in absolutem Alkohol erhalten, und schied sich beim Verdünnen mit Aether als Oel aus. Die Flüssigkeit wurde von diesem Oel weggegossen, letzteres wieder in Alkohol gelöst und die Lösung mit Aether versetzt; nach einiger Zeit krystallisirte das salzsaure Salz in farblosen, sternförmig gruppirten Nadeln aus, welche sehr leicht löslich in Alkohol und Wasser sind.

Beim Zugeben einer alkoholischen Pikrinsäurelösung zu der Lösung der Base in Alkohol bildeten sich zwei pikrinsaure Salze. Das saure pikrinsaure Salz krystallisirt in hellgelben Nadeln, welche in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 209° schmelzen. Das neutrale Salz krystallisirt in etwas dunkleren Blättchen und Nadeln, welche auch in Alkohol und heissem Wasser ziemlich leicht löslich sind und bei 190° schmelzen.

Eine Verbrennung des sauren Salzes gab Zahlen, welche keinen Zweifel lassen, dass es wirklich ein saures Pikrat von Aethylchinolintetrahydrür von der Formel $C_{11}H_{14}ClN(C_6H_2NO_2)_3OH_2$ ist.

Reduction des Dibromoxychinolins.

Dibromoxychinolin wurde auf zwei verschiedene Weisen reducirt. Erstens mit Zinn und Salzsäure bei Wasserbadtemperatur, zweitens mit Zinnchlorür und konzentrirter Salzsäure auf dem Wasserbad. — Das Dibromoxychinolin wurde in konzentrirter Salzsäure gelöst und in beiden Fällen in kleinen Portionen zu dem Reductionsgemisch zugegeben. Die Reduction ging sehr langsam vor sich; nach einigen Stunden schied sich ein Zinndoppelsatz ab, welches in heissem Wasser gelöst, und das Zinn auf dem Wasserbad durch Schwefelwasserstoff ausgefällt wurde.

Nachdem alles Zinn ausgefällt war, wurde das Schwefelzinn abfiltrirt; die Lösung bis zur Ausscheidung des salzsauren Salzes eingedampft, dann mit kohlensaurem Natrium alkalisch gemacht und mit Aether extrahirt.

Beim Verdunsten des Aethers blieb eine schwarze Masse zurück, aus welcher ein hübscher, in Blättchen kry-

stallisirender Körper durch Ligroin entzogen wurde. Der Körper ist eine secundäre Base, welche aus Benzol in hübschen Prismen vom Schmelzpunkt 120° krystallisirt, so dass es kaum zu bezweifeln war, dass dieser Körper mit dem Oxychinolinletrahydrür von O. Fischer und Bedall identisch war. Eine Verbrennung der Base zeigte in der That, dass dieses der Fall war.

0.1489 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab 0.3979 gr. CO_2

0.1489 gr. über Schwefelsäure getrocknete Substanz gab 0.0967 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{14}NO$
C 72.87%	72.48%
H 7.22%	7.38%.

Diesem Resultat nach scheint die Oxygruppe die zwei Brom-Atome sehr zu beeinflussen, indem die Brom-Atome aus dem Molekül austreten, während in der Regel die Reduction der Halogenverbindungen des Chinolins kein Ausscheiden des Halogens zur Folge hat.

Tribromchinolin.

Wie vorher erwähnt, wurde Phosphorpentabromid auf o-Oxychinolin einwirken gelassen, in der Hoffnung, Orthobromchinolin zu bekommen.

Ein Molekül Orthooxychinolin wurde mit einem Molekül Pentabromphosphor auf 180° im Oelbad erhitzt; nach einigen Stunden war die Masse zu einer Schmelze zusammengeschmolzen. Diese wurde mit sehr viel Wasser gekocht, die Lösung mit Natronlauge stark alkalisch gemacht, um das unveränderte Oxychinolin in sein Natriumsalz umzuwandeln. Die erste Portion wurde mit

Aetzkali getrocknet; nach einem Tage war ein fester Körper ausgeschieden, welcher in absolutem Aether fast unlöslich war, viel leichter dagegen in wasserhaltigem Aether. — Aus Alkohol krystallisirt der Körper in sehr kleinen, sternförmig gruppirten Nadeln. In absolutem Alkohol ist er ziemlich leicht löslich und fällt aus dieser Lösung, beim Zusatz von der Hälfte des Volumens Wasser, in krystallinischen, weissen Flocken aus, welche bei 135° schmelzen. Der Körper ist eine tertiäre Base und bildet mit concentrirter Salzsäure ein hübsches Salz, das der Base sehr ähnlich sieht. Die salzsaure Lösung, mit Platinchlorid versetzt, liefert ein sehr schönes Platindoppelsalz, weches in gelben Nadeln krystallisirt.

Die Ausbeute an Tribromchinolin ist eine sehr schlechte, und die Befreiung von anhaftendem, unangegriffenen Oxychinolin sehr schwierig, so dass keine Versuche, die Base zu reduciren, gemacht wurden.

Eine Platinbestimmung des Plattindoppeltsalzes gab folgende Zahlen:

0.0623 gr. bei 110° getrocknete Substanz gab 0.0104 gr. Pt.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_4Br_3N.HCl)_2PtCl_4$
Pt. 16.69%	16.83%.

Eine Verbrennung der Base lieferte Folgendes:

0.1952 gr. bei 100° getrocknete Substanz gab 0.2146 gr. CO_2

0.1952 gr. bei 100° getrocknete Substanz gab 0.0258 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_4Br_3N$.
C 29.98%	29.51%
H 1.46%	1.09%.

Einwirkung von Pentachlorphosphor auf Oxychinolin.

Ein Molekül Oxychinolin wurde vierundzwanzig Stunden mit einem Molekül Phosphorpentachlorid im Oelbad auf 130° erhitzt. — Die Einwirkung tritt viel langsamer als bei der entsprechenden Einwirkung von Pentabromphosphor ein. Das Reactionsproduct wurde mit Wasser und Natronlauge gekocht, und die entstandene Flüssigkeit, welche sehr viel des Natriumsalzes von Oxychinolin enthielt, mit Aether extrahirt. Nach dem Abdampfen des Aethers blieb eine dunkelbraune Masse zurück, welche in Alkohol gelöst und mit Thierkohle gekocht wurde.

Durch Zusatz von Wasser zu der alkoholischen Lösung wurde die Base in weissen Flocken abgeschieden, welche aus verdünntem Alkohol in Nadeln krystallisirte. — Der Körper, im Schmelzröhrchen erhitzt, erweicht bei 151° und schmilzt vollständig bei 155°.

Die Base scheint ganz analog dem Tribromchinolin zu sein, die Ausbeute war aber so schlecht, dass ich nicht genug für eine Analyse bekommen konnte. Das salzsaure Salz ist in Wasser leicht, in concentrirter Salzsäure etwas schwerer löslich und bildet mit Platinchlorid ein hübsches Platindoppelsalz, das in hellgelben Prismen krystallisirt. Eine Probe von der Substanz mit reinem Kalk geglüht, in Salpetersäure gelöst und mit salpetersaurem Silber versetzt, lieferte einen Niederschlag von Chlorsilber. —

Einwirkung von salpetriger Säure auf Oxychinolin.

Bekanntlich bekamen O. Fischer und Bedall beim Einleiten von salpetriger Säure in eine concentrirte Lösung von Oxychinolin in Schwefelsäure einen krystallinischen Niederschlag, welcher ein Nitrosoderivat des Oxychinolins darstellte.

Durch dasselbe Verfahren bekam ich zwar einen Körper, welcher im Wasser und fast allen anderen Lösungsmitteln sehr schwer löslich war, aber nicht wie der von Fischer und Bedall in grünen Blättchen krystallisirte, sondern in gelbbraunen, kleinen Nadeln.

Im Schmelzröhrchen erhitzt, zersetzt sich der Körper bei sehr hoher Temperatur. —

Wegen sein etwas anderem Verhalten gegen kohlensaure Alkalien, in welchen er schwer löslich ist, während das Nitrosoderivat von Fischer und Bedall in demselben sich leicht löst, wurde eine Verbrennung der aus Alkohol unkrystallisirten Substanz gemacht.

0.2349 gr. bei 110° getrocknete Substanz lieferte 0.5330 gr. CO_2

0.2349 gr. bei 110° getrocknete Substanz lieferte 0.0701 gr. H_2O.

Gefunden	Berechnet auf $C_9H_6N_2O_2$
C 61.86%	62.07%
H 3.31%	3.45%.

Dinitrooxychinolin.

Beim längeren Stehen des mit vielem Wasser verdünnten Filtrats von Nitrosooxychinolin schied sich ein

Körper in gelbbraunen Nadeln aus, welche fast unlöslich in allen Lösungsmitteln sind, aber von concentrirten Säuren gelöst werden und beim Verdünnen mit Wasser wieder ausfallen. Der Körper verhält sich etwas ähnlich dem vorher beschriebenen Nitrosoderivat, nur ist er eine viel stärkere Säure.

Ich glaubte daher ein isomeres Nitrosoderivat zu haben. — Eine Analyse aber gab Zahlen, welche viel besser auf das Dinitroderivat von Oxychinolin stimmten.

Der Körper im Schmelzröhrchen erhitzt zersetzt sich unter Aufblasen bei 230°, auf Platinblech erhitzt verpufft er rasch.

Ein weiteres Studium seiner Eigenschaften zeigte, dass er identisch mit dem von Fischer und Bedall durch Eintragen von Oxychinolin in concentrirte Salpetersäure, Dinitrooxychinolin war.